

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren

**Patent number:** DE19915916

**Publication date:** 2000-10-12

**Inventor:** SCHMAUS PAULUS (DE)

**Applicant:** BASF AG (DE)

**Classification:**

- **International:** C08F12/00; C08F2/00; C08F2/04; C08F2/02; C08L25/06

- **European:** B01J19/24D6; C08F12/04

**Application number:** DE19991015916 19990409

**Priority number(s):** DE19991015916 19990409

**Also published as:**



WO0061644 (A1)

**Report a data error here**

### Abstract of **DE19915916**

The invention relates to a method for continuously producing polymers comprised of vinyl aromatic compounds by means of mass polymerization or solvent polymerization, whereby the feed materials are fed into a spiral heat exchanger and are reacted therein.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 15 916 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 15 916.5  
㉒ Anmeldetag: 9. 4. 1999  
㉔ Offenlegungstag: 12. 10. 2000

㉕ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 12/00**  
C 08 F 2/00  
C 08 F 2/04  
C 08 F 2/02  
C 08 L 25/06

**DE 199 15 916 A 1**

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:  
Schmaus, Paulus, 67071 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉙ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren

㉚ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen durch Masse- bzw. Lösungsmittelpolymerisation, wobei man die Einsatzstoffe in einen Spiralschlangen-Wärmetauscher führt und dort umsetzt.

**DE 199 15 916 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation.

Die radikalische Polymerisation von vinylaromatischen Verbindungen wie Styrol, gegebenenfalls unter Verwendung radikalischer Initiatoren ist bekannt und umfangreich beschrieben. Erläuterungen finden sich beispielsweise in DE 23 61 743, DE 25 13 253, DE 26 14 674, DE 26 19 969 und DE-A 195 24 181.

Es ist bekannt, Polymerisationen im Rührkessel oder in anderen Reaktoren, die Mischeinbauten zur Durchmischung und zur Wärmeabfuhr vorweisen, durchzuführen. Dies ist beispielsweise in der DE 23 61 743 in den Beispielen offenbart. Ein solches Verfahren kann sich jedoch bei Reaktionen, bei welchen viel Reaktionswärme zu- oder abgeführt werden muß als schwer durchführbar erweisen. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist es, daß mit zunehmenden Umsatz die Monomerkonzentration zurück geht und damit die Reaktionsfähigkeit erheblich verringert wird.

Desweiteren sind Reaktoren bekannt, die mit statischen Misch- und Kühleinrichtungen querschnittfüllend ausgerüstet sind. Diese sind beispielsweise in der EP-B 0755945 beschrieben. Diese sogenannten statischen Reaktoren werden als Schleifenreaktoren betrieben, d. h. ein Teil der Polymerisation wird mit dem Zulauf gemischt, während ein anderer Teil aus dem Reaktor entnommen wird und in einem nachgeschalteten Rohrreaktor als Pfropfenströmung weiter auspolymerisiert wird. Dieses Verfahren gestaltet sich apparativ aufwendig.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation zu finden, welches den Einsatz eines relativ preiswerten Reaktors eröffnet und welches eine verfahrenstechnisch einfache und effektive Durchführung der Polymerisation ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen durch Masse- bzw. Lösungsmittelpolymerisation gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Einsatzstoffe in einen Spiralschlangen-Wärmetauscher führt und dort umsetzt. Spiralschlangen-Wärmetauscher sind in ihrem Aufbau bereits bekannt und beispielsweise in der Firmenschrift der Fa. KÜHNI-AG Allschwil-Basel "Schlangenkühler bzw. Spiralschlangenverdampfer" beschrieben. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Spiralschlangen-Wärmetauscher modifiziert und als Polymerisationsreaktor eingesetzt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Polymerisation verläuft stark exotherm. Die Rohre des Spiralschlangen-Wärmetauschers werden hierbei vorteilhafterweise mit einem Wärmeübertragungsmedium wie beispielsweise Diphylo<sup>®</sup>, Dowtherm S<sup>®</sup> oder ähnliche wärmebeständige Flüssigkeiten zur Abführung der Reaktionswärme durchflossen. Durch die spiralförmige Anordnung der Rohre ist eine grosse Wärmeaustauschfläche gegeben, wobei das Rohrvolumen am Gesamtvolumen des Reaktors in der Regel 10% nicht übersteigt. Somit eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren eine effektive und wirtschaftliche Wärmeabfuhr und bietet die Möglichkeit, den Polymerisationsprozeß verfahrenstechnisch gut beherrschbar durchzuführen.

Die Rohre innerhalb des Spiralschlangen-Wärmetauschers sind so angeordnet, dass sie im Abstand von etwa 5 bis 15 cm, bevorzugt 8 bis 10 cm, besonders bevorzugt etwa 9 cm über den Reaktorquerschnitt angeordnet sind. Zur bes-

seren Wärmeabfuhr an der Behälterwand kann dieser mit einem Doppelmantel oder mit Halbschalen versehen werden. Der Doppelmantel bzw. die Halbschalen werden vom selben Wärmeübertragungsmittel wie die Rohre durchflossen.

Zur Steuerung der Reaktionsbedingungen ist der Spiralschlangen-Wärmetauscher bevorzugt in 2 bis 6 Segmente aufgeteilt, die unabhängig voneinander mit kühl- und heizbarem Wärmeträgermedium durchflossen werden.

Dadurch ist gewährleistet, dass durch geeignete Temperaturwahl einerseits eine enge Molekulargewichtsverteilung und andererseits eine ausreichende Fließfähigkeit der Polymerlösung bei steigendem Umsatz eingestellt werden kann. Die Temperaturwahl hängt von den jeweiligen Rahmenbedingungen ab und kann von dem Fachmann durch Routineversuche ermittelt werden. Aus technischen Gründen kann es vorteilhaft sein, mehrere Spiralschlangen-Wärmetauscher hintereinander zu schalten.

Bevorzugt werden die Einsatzstoffe sowie eventuelle Additive dem Spiralschlangen-Wärmetauscher von unten zugeführt. Bevorzugt wird der hydraulisch gefüllte, d. h. vollständig gefüllte Reaktor in einer Pfropfenströmung von unten nach oben durchflossen. Die Polymerlösung kann direkt ohne Zwischenschalten einer Austragspumpe der Entgasungsapparatur zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich bevorzugt für die kontinuierliche Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen, insbesondere Styrol. Als Einsatzstoffe wird hierbei Styrol in Anwesenheit eines Lösungsmittelgemisches enthaltend Styrol/Ethylbenzol verwendet. Weiterhin können Additive wie Mineralöl, Zinkstearat und Farbstoffe zugefügt werden. Die Polymerisationsreaktionen sind beispielsweise im Kunststoffhandbuch 4 "Polystyrol" Carl Hansen Verlag Kapitel 3 "Herstellung von Polystyrol" ausführlich beschrieben.

Die Reaktion wird bei Temperaturen von etwa 120 bis 180°C bevorzugt bei 130 bis 170°C und bei Drücken von 1 bar bis 20 bar, bevorzugt 5 bis 10 bar durchgeführt. Der Umsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt bis zu etwa 85 Gew.-% durchgeführt. Es kann sich auch empfehlen, den Umsatz bis zu etwa 90 Gew.-% durchzuführen.

Die einfache Verfahrensführung und die Verwendung eines preiswert zu fertigenden Spiralschlangen-Wärmetauschers führen dazu, daß das erfindungsgemäße Verfahren eine wirtschaftliche und verfahrenstechnisch einfache Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation ermöglicht. Die bei solchen Reaktionen anfallende, hohe Wärmeenergie kann mittels des Spiralschlangen-Wärmetauschers leicht und effektiv abgeführt werden.

## Beispiele

Die Versuche wurden in zwei in Serie geschalteten Reaktoren mit je 2 separaten Heiz- und Kühlkreisen gefahren. Die Kühlkreise wurden mit flüssigem Wärmeträgeröl beheizt bzw. gekühlt. Das gesamte Volumen eines Reaktors beträgt 10 Ltr.

Dem Reaktor wird eine Lösung aus Styrol und Ethylbenzol, bestehend aus 62 Gew.-% Styrol und 38 Gew.-% Ethylbenzol, bzw. 86 Gew.-% Styrol und 14 Gew.-% Ethylbenzol in einer Menge von 1 bis 2 kg/h zugeführt.

Der Polymergehalt am Ausgang des Reaktors betrug je nach Zulaufzusammensetzung, Temperatur und Verweilzeit zwischen 48 Gew.-% und 80 Gew.-%.

Die Polymerlösung wurde anschließend einem Flashverdampfer zum Abtrennen der flüchtigen Bestandteile zugeführt. Die Viskositätszahl des Polymerisats wurde gemäß

DIN 53726 bestimmt.

#### Beispiel 1

Die Styrolkonzentration betrug 62 Gew.-%, die Polymerisationstemperatur 140°C und die Verweilzeit 20 Std. 5

Es wurde ein Polymergehalt von 53 Gew.-% erreicht. Die Viskositätszahl betrug 58 ml/g.

#### Beispiel 2

10

Die Styrolkonzentration betrug 62 Gew.-%, die Polymerisationstemperatur 140°C und die Verweilzeit 10 Std.

Es wurde ein Polymergehalt von 45 Gew.-% erreicht. Die Viskositätszahl betrug 61 ml/g. 15

#### Beispiel 3

Die Styrolkonzentration betrug 86,5 Gew.-%, die Polymerisationstemperatur 140°C und die Verweilzeit 10 Std. 20

Es wurde ein Polymergehalt von 73 Gew.-% erreicht. Die Viskositätszahl betrug 62 ml/g.

#### Beispiel 4

25

Die Styrolkonzentration betrug 86,5 Gew.-%, die Polymerisationstemperatur 130°C in der ersten Hälfte und 140°C in der zweiten Hälfte der Polymerisation und die Verweilzeit betrug 20 Std.

Es wurde ein Polymergehalt von 80 Gew.-% erreicht. Die Viskositätszahl betrug 77 ml/g. 30

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polymeren aus vinylaromatischen Verbindungen durch Masse- bzw. Lösungsmittelpolymerisation, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Einsatzstoffe in einen Spiralschlangen-Wärmetauscher führt und dort umsetzt. 40
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Einsatzstoffe von unten in den Spiralschlangen-Wärmetauscher einführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre innerhalb des Spiralschlangen-Wärmetauschers in etwa parallel angeordnet sind und einen Abstand von 5 bis 15 cm aufweisen. 45
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 120 bis 180°C durchführt. 50

55

60

65

- Leerseite -